

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-54260

① Int. Cl.³
C 22 F 1/18
C 22 C 27/02
H 01 L 39/12

識別記号

1 0 2

庁内整理番号

8019-4K

6411-4K

7131-5F

③ 公開 昭和57年(1982)3月31日

発明の数 1

審査請求 有

(全 4 頁)

④ Nb₃Sn 複合加工材の製造法

茨城県新治郡桜村大字花室1382

番地吾妻1丁目604棟701号

② 特 願 昭55-128551

⑦ 発 明 者 竹内孝夫

② 出 願 昭55(1980)9月18日

茨城県新治郡桜村大字花室1481

⑦ 発 明 者 太刀川恭治

番地の1 吾妻1丁目401棟412号

東京都世田谷区成城3丁目13番
29号

⑦ 出 願 人 科学技術庁金属材料技術研究所

長

⑦ 発 明 者 浅野稔久

明 細 書

工材の製造法。

3. 発明の詳細な説明

1. 発明の名称

Nb₃Sn 複合加工材の製造法

本発明はニオブにチタンあるいは更にカリウムまたはアルミニウムを添加して特性の改善された強磁界発生用 Nb₃Sn 複合加工材の製造法に関する。

2. 特許請求の範囲

- 1) ニオブに 0.1~10 原子% のチタンを含む合金体と、銅に 2~9 原子% の錫を含む合金体との複合体を、線引き、圧延あるいは管引きなどにより線、テープあるいは管状などに加工した後、600~900℃ で熱処理を行い複合体境界に Nb₃Sn の化合物層を生成させることを特徴とする Nb₃Sn 複合加工材の製造法。
- 2) ニオブに 0.1~10 原子% のチタンを含む合金体と、銅に 2~9 原子% の錫と 0.1~15 原子% のカリウムまたは 0.1~18 原子% のアルミニウムを含む合金体との複合体を、線引き、圧延あるいは管引きなどにより線、テープあるいは管状に加工した後、600~900℃ で熱処理を行い複合体境界面に Nb₃Sn の化合物を生成させることを特徴とする Nb₃Sn 複合加工材の製造法。

超電導線材は電力消費なしに大電流を流せ、また強磁界までその超電導状態を保つことが可能なので、強磁界発生用電磁石の巻線材として利用されている。現在もっとも多量に使用されている線材は、Nb-Ti 系の合金線材であるが、その合金線材の発生磁界は約 8 万 5 千 Gauss (8.5 テスラ: 8.5 T) が限度であり、これ以上の強磁界を発生させるためには上部臨界磁界 (H_{c2}) の高い化合物系超電導体を用いる必要がある。しかし、化合物特有の可塑性に欠ける点が実用化に際しての大きな障害となっていた。近年、表面拡散法および複合加工法などの拡散を利用した方法が相次いで開発され、Nb₃Sn と V₃Ga 化合物の線材化が可能となり実用に供

せられるようになった。表面拡散法とは、例えばNbテープを溶融錫(Sn)浴中に連続的に通過させてテープ表面にSnを付着させた後、適当な温度で熱処理してNbとSnを拡散反応させテープ表面にNb₃Sn化合物層を生成させる方法である。複合加工法とは、例えばNbと銅(Cu)-Sn固溶合金体とを複合一体化した後加工、熱処理してCu-Sn合金中のSnのみを選択的にNbと反応させて、Nb₃Sn化合物層を境界面に生成させる方法で、固体拡散法の一つである。NbおよびCu-Sn固溶合金体はともに十分な可塑性を有するため、熱処理を施す以前に複合体のまま要求される線、テープ、管等の任意の形状に容易に加工が可能である。さらに、Cu-Sn合金マトリックス中に多数のNb棒を埋め込んで細線加工することにより、速い磁界変化に対して安定な極細多芯形式の線材とすることができる。このような表面拡散法および複合加工法により作製されたNb₃SnあるいはV₃Ga化合物線材はすでに物性研究用などの小型強磁界マグネットと

して利用されている。

一方近年、核融合炉用、高エネルギー貯蔵用、超電導発電機用等の大型強磁界マグネットの開発が進められており、これらに使用される超電導線材として15 T以上の強磁界領域において大きい臨界電流(I_c)をもち、しかも速い磁界変化に対して安定な化合物極細多芯線の実用化が急がれている。しかし、従来の純NbとCu-Sn 2元合金との複合体から作製したNb₃Sn化合物線材の臨界電流(I_c)は、10 T以上の磁界で急速に低下し、この線材によっては12 T以上の磁界を発生し得る超電導マグネットを作製することは困難であった。一方、V₃Ga化合物線材は強磁界特性がNb₃Snよりもすぐれているが、材料の価格がNb₃Snよりかなり高価であるため、線材を大量に使用する大型設備に関しては、強磁界特性を少量の合金元素添加により改善したNb₃Sn線材を使用する方が得策である。最近、Nbにハフニウム(Hf)を固溶された2元合金体と、Cu-Sn 2元合金あるいはそれにGaま

たはAlを添加した3元Cu基合金体とを複合一体化したのち加工、熱処理して強磁界中の超電導特性が顕著に改善されたNb₃Sn化合物線材を作製する方法が開発された(特願53-112191)。Nb合金中のHfはNb₃Sn相内に固溶してNb₃Sn層の拡散生成速度を著しく増大させてNb₃Sn層の厚さを増加しI_cを増大させる。また、Cu-Sn合金中に添加されたGaまたはAlもSnとともにNb合金体内に拡散して、生成されるNb₃Sn相内に固溶しそのH_{c2}を高める。このようにしてHf、あるいはHfおよびGa、あるいはHfおよびAlを添加したNb₃Sn複合加工線材の強磁界特性は著しく改善され、強磁界まで大きいI_c値が得られている。しかし、上記発明において使用されるHfは高価なため、V₃Ga線材に比較して安価というNb₃Sn線材の利点が若干損なわれる欠点があった。そのためさらに安価な添加元素で強磁界特性を改善することが、V₃Gaと競合する強磁界用Nb₃Sn複合加工線材の実用化条件として要求されていた。

本発明はこのような要求を満たすために、Hfに比べはるかに安価なTiを添加したNb合金体と、Cu-SnあるいはCu-Sn-GaあるいはCu-Sn-Al合金体との複合体を所定の形状まで加工して熱処理し、複合体境界面にTi、Ga、Alを少量含む強磁界特性の改善されたNb₃Sn層を拡散生成させることを目的とする。この明細書中の合金の含有率はすべて原子%で表示されている。本発明による製造法では、まずNb₃Sn層の拡散生成を促進させるためにTiを固溶させたNb基合金体を溶製し、また別にCu-Sn合金体あるいはそれにNb₃SnのH_{c2}を高める効果のあるGaまたはAlを添加した合金体を溶製し、上記Nb基合金体をCu基合金体で被覆した各種形状の複合体を作り、これを線引き、圧延あるいは管引きなどにより線、テープあるいは管などに加工する。ここで、Nbに添加されるTi量もすぐれた超電導特性を得るために0.1~10%の範囲内にあること、特に1~5%の範囲内にあることが望ましい、またCu-Sn-Gaあるいは

Cu-Sn-Al合金体中のGaあるいはAl量もすぐれた超電導特性を得るためにそれぞれ0.1%以上、またCu基合金体の良好な加工性を保持する上から1.5%あるいは1.8%以下の範囲内になければならない。さらにCu基合金体中のSn量は十分なNb₃Sn層厚を得るために2%以上、また良好な加工性を保持する上から9%以下の範囲内になければならない。ついで該加工材を熱処理し、Snあるいはそれに加えて少量のGaまたはAlをNb基合金体内に拡散させて複合体境界面に少量のTiあるいはさらにGaまたはAlを含む超電導特性のすぐれたNb₃Sn化合物層を生成せしめる。ここで拡散のための熱処理は600~900℃の温度範囲で1分間~200時間の時間内おこなう。これより低い温度あるいは短い時間の熱処理では十分な量のNb₃Sn層が生成されず、また逆にこれより高温、長時間になるとNb₃Snの結晶粒が粗大化し超電導特性が劣化する。

本発明で得られるTiあるいはさらにGaまた

はAlが添加されたNb₃Sn複合加工線材は、従来のNb₃Sn線材と比較して臨界電流I_cと上部臨界磁界H_{c2}が増加し、その結果強磁界におけるI_cの改善が顕著である。そのため本発明は各種超電導利用機器を十分な余裕をもって強磁界で使用可能ならしめ、機器の性能、安全性、ならびに信頼性を向上させることに効果がある。さらに強磁界特性を改善するためにNbに添加されたTiは、同様の目的で添加されるHfと比較してはるかに安価で、製造コストをほとんど増大させることなくNb₃Snの強磁界特性を顕著に改善できるので、その経済的ならびに技術的効果がきわめて大きい。また本発明は複合加工法を採用しているため、速い磁界変化に対して安定で、交流損失の小さい極細多芯形式の線材を作製することが可能であり、さらに大容量線材の製造も容易で利用機器の大型化も可能になる。

以上のように本発明により改善されたNb₃Sn複合加工線材は、1.5 T以上の強磁界を安定度

よく発生できるので、核融合炉、高エネルギー貯蔵、超電導発電機、高エネルギー物理加速器、物性研究用等の各種強磁界マグネットの巻線材として効果的に使用し得る。

実施例 1.

純NbおよびNbに2および5%のTiを配合した素材をアルゴン雰囲気中でアーク溶解炉にて溶製し、これを溝ロールおよびスエーピングにて3mm径まで加工してNb-Ti合金棒を作製した。これを外径8mm内径3mmのCu-7%Sn合金管に挿入した複合体を溝ロールおよび平ロールにより厚さ約250μm幅約5mmのテープ状に加工し、アルゴン雰囲気中で800℃で100時間の熱処理をおこなった。試料のNb₃Sn層の厚さおよびT_cの測定した結果は第1表の通りであった。

また、これらの試料のI_cの測定結果は第1図の通りであった。Tiの添加によりNb₃Sn層の厚さが顕著に増大し、また全磁界領域でのI_c特性が著しく改善されることがわかる。

第 1 表

芯材(原子%)	マトリックス材(原子%)	Nb ₃ Sn層厚(μm)	T _c (K)
Nb-2%Ti	Cu-7%Sn	30	17.5
Nb-5%Ti	"	35	17.4
Nb-2%Ti	Cu-5%Sn-4%Ga	20	17.7
Nb-5%Ti	"	25	17.6
Nb-2%Ti	Cu-5%Sn-4%Al	20	17.7
Nb-5%Ti	"	23	17.6
Nb	Cu-7%Sn	15	17.2

実施例 2.

実施例 1.と同様にしてNb-2、5%Ti合金棒と、Cu-5%Sn-4%Ga合金管との複合体をテープ状に加工したのち800℃で100時間の熱処理をおこなった。Nb₃Sn層の厚さおよびT_cの測定結果を前記第1表に、またこれらの試料のI_cの測定結果を第1図に示す。TiとGaの同時添加によりT_cが上昇し、さらに磁界の増加によるI_cの低下が明らかに小さくなり、1.2 T以上の強磁界で大きいI_cが得られる。これはT_cの上

昇に伴い H_c が増加したためと考えられる。

実施例 3.

実施例 2 と同様にして Nb-2.5%Ti 合金体と、Cu-5%Sn-4%Al 合金体との複合テープを作製したのち 800℃ で 100 時間の熱処理をおこなった。Nb, Sn 層の厚さおよび T_c の測定結果を前記第 1 表に示す。Ti と Al の同時添加により T_c が上昇し、また実施例 2 と同様に強磁界で I_c の改善が得られた。

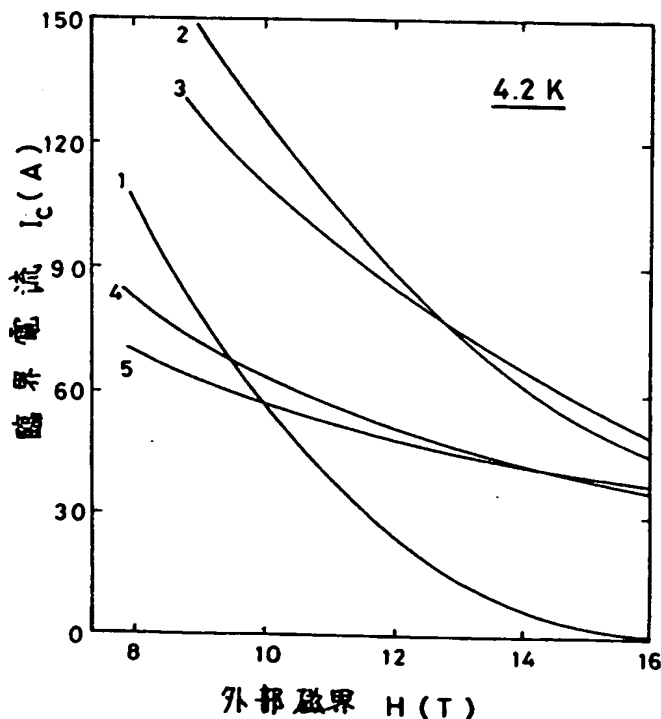
4. 図面の簡単な説明

第 1 図は実施例 1. および 2. で記した本発明による Nb, Sn 複合加工線材を 800℃ で 100 時間熱処理した場合の磁界—臨界電流曲線である。

- 1 : Nb/Cu-7%Sn 2 : Nb-2%Ti/Cu-7%Sn
3 : Nb-5Ti/Cu-7%Sn
4 : Nb-2%Ti/Cu-5%Sn-4%Ga
5 : Nb-5Ti/Cu-5%Sn-4%Ga

特許出願人 科学技術庁金属材料技術研究所長

第 1 図



自発による 手続補正書

昭和 55 年 12 月 19 日

特許庁長官 島田 春樹 殿
(特許庁審査官 殿)

1. 事件の表示 昭和 55 年特許願第 124551 号

2. 発明の名称 Nb, Sn 複合加工材の製造法

3. 補正をする者

事件との関係 ☒ 特許 出願人

住 所 東京都目黒区中目黒 2 丁目 3 番 12 号

氏 名 科学技術庁金属材料技術研究所長

4. 補正命令の日付

(自発)

年 月 日

5. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

別紙のとおり

(1) 第 2 頁 3 行「ニオフに」を削除する。